

# Patent [19]

[11] Patent Number: 09294919

[45] Date of Patent: Nov. 18, 1997

---

## [54] SPACE CLEANING MATERIAL AND SPACE CLEANING METHOD USING IT

[21] Appl. No.: 08132563 JP08132563 JP

[22] Filed: May. 01, 1996

[51] Int. Cl.<sup>6</sup> B01D05386 ; B01J03502; B03C00338

## [57] ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a space cleaning material which can attain the stability of a photoelectron emission material for a long time and the removal of coexistent gaseous pollutants at the same time.

SOLUTION: A space cleaning material in which a substance 33 which emits photoelectrons at least by being irradiated with ultraviolet rays and a substance which demonstrates a photocatalytic effect by being irradiated with ultraviolet rays are arranged on the same surface 31. In a method for cleaning a space containing harmful gas and fine particles, the cleaning material is irradiated with ultraviolet rays in an electric field to decompose and charge the harmful gas and the fine particles in the space to remove them. Au etc., can be used as the substance for emitting photoelectrons, and TiO<sub>2</sub>, etc., can be used as the photocatalyst.

\* \* \* \* \*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-294919

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	53/86		B 0 1 D 53/36	J
B 0 1 J	35/02		B 0 1 J 35/02	J
B 0 3 C	3/38		B 0 3 C 3/38	

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 11 頁)

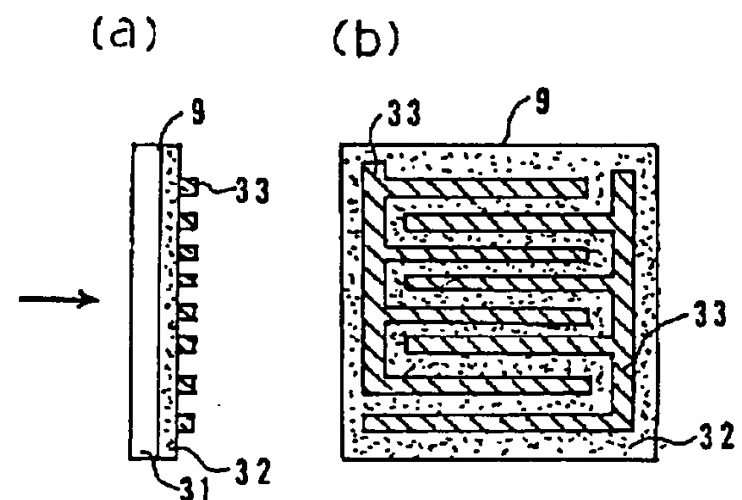
(21) 出願番号	特願平8-132563	(71) 出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月1日	(72) 発明者	藤井 敏昭 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株 式会社荏原総合研究所内
		(72) 発明者	山中 昭司 広島県広島市南区南雲屋1丁目3-35- 1105
		(74) 代理人	弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 空間清浄化材及びそれを用いた空間清浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 光電子放出材の長時間の安定性と、共存するガス状汚染物質の除去とを同時に達成できる空間清浄化材と清浄化方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも紫外線照射により光電子を放出する物質33と、紫外線照射により光触媒作用を発揮する物質32とを、同一面上31に配備させて構成した空間清浄化材であり、また有害ガス及び微粒子を含む空間を清浄化する方法において、前記空間清浄化材に、電場下で紫外線を照射し、空間中の有害ガス及び微粒子を分解及び荷電して除去することとしたものであり、前記光電子を放出する物質はAu等を、また光触媒としてはTiO<sub>2</sub>等を用いることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも紫外線照射により光電子を放出する物質と、紫外線照射により光触媒作用を発揮する物質とを、同一面上に配備させて構成したことを特徴とする空間清浄化材。

【請求項2】 前記紫外線照射により光電子を放出する物質が、光電的な仕事関数の小さい物質からなる請求項1記載の空間清浄化材。

【請求項3】 前記紫外線照射により光電子を放出する物質が、Ba, Sr, Ca, Y, Gd, La, Ce, Nd, Th, Pr, Be, Zr, Fe, Ni, Zn, Cu, Ag, Pt, Cd, Pb, Al, C, Mg, Au, In, Bi, Nb, Si, Ta, Ti, U, B, Eu, Sn, P, W及びその化合物から選ばれた一種の材料、又は二種以上の合金、混合物又は複合材よりなる請求項1又は2記載の空間清浄化材。

【請求項4】 前記紫外線照射により光触媒作用を発揮する物質が、Se, Ge, Si, Ti, Zn, Cu, Al, Sn, Ga, In, P, As, Sb, C, Cd, S, Te, Ni, Fe, Co, Ag, Mo, Sr, W, Cr, Ba, Pbのいずれか、又はこれらの化合物、又は合金、又は酸化物から選ばれた材料よりなる請求項1、2又は3記載の空間清浄化材。

【請求項5】 有害ガス及び微粒子を含む空間を清浄化する方法において、請求項1～4のいずれか1項記載の空間清浄化材に、電場下で紫外線を照射し、空間中の有害ガス及び微粒子を分解及び荷電して除去することを特徴とする空間清浄化方法。

【請求項6】 前記電場は、強さが0.1V/cm～2kV/cmである請求項6記載の空間清浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、空間の清浄化に係り、特に、紫外線照射により空間中の有害ガスと微粒子を除去することができる空間清浄化材とそれを用いた空間の清浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光電子放出材に、紫外線照射することにより発生する光電子による空間の清浄化については、本発明者らの多数の提案や研究論文がある。例えば、(1)空間清浄化に関するものでは、特公平3-5859号、特公平6-3494号、特公平6-74909号、特公平6-74710号、特公平8-211号各公報参照、(2)光電子放出材に関するものでは、特公平6-74908号、特公平7-93098号、特開平3-108698号各公報参照、

(3)研究論文では、(a) Proceedings of the 8th. World Clean Air Congress. 1989. Vol. 3. Hagu e, p 735～740 (1989)、(b) 公害, Vol. 24. No 5. p 63～71 (1989)、(c) エアロ

ゾル研究、第7巻、第3号、p 245～247 (1992)、(d) エアロゾル研究、第8巻、第3号、p 239～248 (1993)、同第8巻、第4号、p 315～324 (1993)、などがある。

【0003】従来の光電子放出材は、一種類のバルク状(塊まり状)の材料か、又はバルク状の材料に光電子放出性物質を薄膜状に付加した材料、例えば、紫外線透過性物質であるガラス板に光電子放出性物質を薄膜状に付加した材料を用いていた。他の例として、板状Cu-Znに、光電子放出性物質を薄膜状に付加した材料がある。この様な、光電子放出材の場合、利用分野、装置、要求性能によっては改善の余地があった。従来の空間の清浄化を、半導体工場における空間清浄を例に、図12を用いて説明する。図12は、クラス1, 000のクリーンルームの半導体工場における空気清浄装置を示している。空気清浄装置は、クラス1, 000のクリーンルームの微粒子(粒子状物質)除去のために、ユースポイントに設置されている。すなわち、クリーンルーム中には、汚染物質として、微粒子やガス状物が存在するが、該装置により微粒子を除去し、清浄空気として、該清浄空気を半導体製造装置及びその周辺へ供給し、清浄な環境を保っている。

【0004】空気清浄装置は、主に、紫外線ランプ1、紫外線照射用窓ガラス、板状Cu-ZnにAuを薄膜状に付加した光電子放出材3、電場設定のための電極4、荷電微粒子捕集材5、により構成されている。クリーンルーム中の微粒子を含有する空気6が空気清浄装置に入ると、空気6中の微粒子は、紫外線照射を受けた光電子放出材3から放出される光電子7により荷電され、荷電微粒子となり、後流の荷電微粒子捕集材5にて捕集され、出口では清浄空気8となる。ところで、上記の様に、光電子放出材3を長時間にわたり用いた場合、該光電子放出材3は、クリーンルーム空気中の汚染物質に汚染され、性能劣化をもたらす(例えば、炭化水素のような吸着され易い物質が表面に吸着してしまう)。特に、半導体工場では、クリーンルーム空気中のガス状汚染物質としての炭化水素(H. C)濃度は外気濃度よりも高く汚染をもたらす。

【0005】すなわち、最近、クリーンルーム構成材の高分子樹脂類からの脱ガスやクリーンルームにおける作業で使用する各種溶剤からのH. Cが、H. C発生源として問題になっている。H. Cの起因として、通常のクリーンルームでは外気から導入されたH. C(クリーンルームでのフィルターはH. C除去ができないので、外気のH. Cはクリーンルームに導入されてしまう)に、上述のようにクリーンルーム内で発生するH. Cが加わるので、外気に比べてクリーンルーム中のH. Cは高濃度となる。さらには、省エネの点でクリーンルーム空気の循環使用を多くして用いているので、クリーンルーム中のH. C濃度は濃縮され、クリーンルームによって

は、かなりの高濃度になっている。また、最近省エネクリーンルームの観点で局所清浄化の要求が高まっており、この場合、空間容積に対して、高分子樹脂の使用比率が高くなるので、H. C濃度が高まる（（a）空気清浄、第32巻、第3号、p43～52（1994）、（b）ウルトラクリーンテクノロジー、第7巻、第4号、p15～20（1995）、（c）クリーンテクノロジー、12、p45～50（1995）、（d）日本機械工業連合会、平成6年度、省エネ化と低コスト化志向、最適クリーンルーム構造に関する調査研究、p41～49（1995）参照）。

【0006】また、近年の先端産業の発展において、半導体製品の高精密化、高品質化に伴ない、従来問題とならなかったガス状汚染物質、特にH. Cがウエハへのガス状汚染物質として問題となってきた。すなわち、H. Cはウエハ基板に付着すると基板とレジストとの親和性（なじみ）に影響を与える。そして、親和性が悪くなると、レジストと膜厚に悪影響を与えたり、基板とレジストとの密着性に影響を与える。すなわち、H. Cの付着により歩留まりの低下をもたらす（（a）「空気清浄」第33巻、第1号、p16～21、（1995）、

（b）第13回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、p219～223（1995））。

【0007】このような汚染の程度は、基材や基板表面の接触角で表わすことができ、汚染が激しいと、接触角が大きい。接触角が大きい基材や基板は、その表面に成膜しても、膜の付着強度が弱く（なじみが悪い）、歩留まりの低下をまねく。ここで、接触角とは水によるぬれの接触角のことであり、基板表面の汚染の程度を示すものである。すなわち、基板表面に疎水性（油性）の物質を付着すると、その表面は水をはじき返してぬれにくくなる。すると基板表面と水滴との接触角は大きくなる。従って接触角が大きいと汚染度が高く、逆に接触角が小さいと汚染度が低い。すなわち、ウエハを取扱う製造工程では、微粒子除去に加えて、ガス状汚染物質も同時に除去する必要がでてきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事実鑑み、光電子放出材の長時間の安定性、共存するガス状汚染物質の除去とを同時に達成できる空間清浄化材とそれを用いた空間の清浄化方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、少なくとも紫外線照射により光電子を放出する物質と、紫外線照射により光触媒作用を発揮する物質とを、同一面上に配備させて構成したことを特徴とする空間清浄化材としたものである。また、本発明では、有害ガス及び微粒子を含む空間を清浄化する方法において、前記の空間清浄化材に、電場下で紫外線を照射

し、空間中の有害ガス及び微粒子を分解及び荷電して除去することとしたものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、次の4つの知見に基づいてなされたものである。

（1）光電子放出材は、長時間の使用によりその環境の影響を受け、性能が低下する。これは、光電子放出材の使用環境における有機物（H. C）が表面に付着することにより、引き起こされる原因による。

（2）有機物は、紫外線照射された光触媒により分解、除去される。

（3）少なくとも、1部が有機物（高分子樹脂）で構成されるクリーンルーム環境では、該有機物から極微量の有機性ガス（H. C）が発生し、クリーンルーム空間中の収容物（ウエハやガラス基板などの原料、半製品）を汚染する。

すなわち、クリーンルーム空間では、少なくともその一部に有機物（例、プラスチック容器、パッキン材、シール材、接着材、壁面の材料等）を使用しており、該有機物から極微量の有機性ガスが発生する。

【0011】例えば、シール材からはシロキサン、収容容器の材料であるプラスチック材からはフタル酸エステルなどが発生し、これらの有機性ガスは、発生濃度は極く低濃度であるが、クリーンルームは閉鎖系であり、閉じ込められ、さらに、最近クリーンルームは省エネの点で空気の循環使用の比率が高いので、該濃度は徐々に高くなり、クリーンルーム内の収容物の上に付着し悪い影響を与えてしまう。このように、クリーンルーム中のH. Cは外気からの導入H. Cにクリーンルーム内部からの発生ガスが加わるので、多成分、かつ高濃度となっており、最近ではクリーンルームはH. Cに関しては、ダーティルームと言われており、効果的なH. C処理法が必要になっている。

（4）本発明の対象分野である先端産業では、従来粒子除去のみで十分であったものが、製品の高品質化、高精密化により、今後、ガス状汚染物質、特にH. Cの影響を受けるようになる。

【0012】次に、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の空間清浄化材について、紫外線照射により、光電子を放出する物質と、光触媒作用を発揮する物質とを同一面上に配備する方法について述べる。同一面上に配備する方法としては、次の4つの方法がある。

（1）後記の母材上へ光電子を放出する物質と光触媒作用を発揮する物質を付加する方法。

（2）後記の光電子を放出する物質上へ、光触媒作用を発揮する物質を付加する方法。

（3）後記の光触媒作用を発揮する物質上へ光電子を放出する物質を付加する方法。

（4）光電子を放出する物質と光触媒作用を発揮する物質とを、混合、及び／又は多層化（重ね合せ）させる方

法。

このように、本発明の空間清浄化材は、紫外線照射により、光電子を放出する物質と光触媒作用を発揮する物質とが同一面上に配備されて構成されているものであり、これにより、光電子の放出及びガス状汚染物質の分解を同時に行うものである。

【0013】次に、本発明の構成について説明するが、先ず紫外線照射により光電子を放出する物質について説明する。紫外線照射により光電子を放出する物質（光電子放出性物質）は、後記する光触媒と同一面上に配備でき、紫外線の照射により光電子を放出するものであれば何れでも良く、光電的な仕事関数が小さなもの程好ましい。効果や経済性の面から、Ba, Sr, Ca, Y, Gd, La, Ce, Nd, Th, Pr, Be, Zr, Fe, Ni, Zn, Cu, Ag, Pt, Cd, Pb, Al, C, Mg, Au, In, Bi, Nb, Si, Ta, Ti, U, B, Eu, Sn, P, Wのいずれか又はこれらの化合物又は合金が好ましく、これらは単独で又は二種以上を複合して用いられる。複合材としては、アマルガムの如く物理的な複合材も用いられる。

【0014】化合物としては酸化物、ほう化物、炭化物があり、酸化物にはBaO, SrO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CuO, Ag<sub>2</sub>O, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtO, PbO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiO, NbO, BeOなどがあり、またほう化物にはYB<sub>6</sub>, CdB<sub>6</sub>, LaB<sub>6</sub>, NdB<sub>6</sub>, CeB<sub>6</sub>, EuB<sub>6</sub>, PrB<sub>6</sub>, ZrB<sub>2</sub>などがあり、さらに炭化物としてはUC, ZrC, TaC, TiC, NbC, WCなどがあり窒化物としてTiNがある。また、合金としては黄銅、青銅、リン青銅、AgとMgとの合金（Mgが2～20wt%）、CuとBeとの合金（Beが1～10wt%）及びBaとAlとの合金を用いることができ、上記AgとMgとの合金、CuとBeとの合金及びBaとAlとの合金が好ましい。

【0015】これらの物質は、バルク状（固体状、板状）で、また適宜の母材（支持体）へ付加して使用できる（特開平3-108698号公報）。例えば、紫外線透過性物質の表面又は該表面近傍に付加する（特公平7-93098号公報）。付加の方法は、紫外線照射により光電子が放出されれば何れでも良い。例えば、ガラス板上へコーティングして使用する方法、他の例として板状物質表面近傍へ埋込んで使用する方法や板状物質上に付加し更にその上に別の材料をコーティングして使用する方法、紫外線透過性物質と光電子を放出する物質を混合して用いる方法等がある。又、付加は、薄膜状に付加する方法、網状、線状、粒状、島状、帯状に付加する方法等適宜用いることができる。光電子放出性物質の付加の方法は、適宜の材料の表面に周知の方法でコーティング、あるいは付着させて作ることができる。例えば、イ

オンプレーティング法、スパッタリング法、蒸着法、CVD法、メッキによる方法、塗布による方法、スタンプ印刷による方法、スクリーン印刷による方法を適宜用いることができる。

【0016】薄膜の厚さは、紫外線照射により光電子が放出される厚さであれば良く、5Å～5,000Å、通常20Å～500Åが一般的である。母材の使用形状は、板状、ブリーツ状、円筒状、棒状、線状、網状等、があり表面の形状を適宜凹凸状とし使用することが出来る。又、凸部の先端を先鋭状あるいは球面状とすることも出来る（特公平6-74908号公報）。母材への薄膜の付加は、本発明者がすでに提案したように、1種類又は2種類以上の材料を1層又は多層重ねて用いることができる。すなわち、薄膜を適宜複数（複合）で使用し、2重構造あるいはそれ以上の多重構造とすることができる。これらの最適な形状や紫外線照射により光電子を放出する物質の種類や付加法、薄膜厚は、装置、種類、規模、形状、光電子放出性物質の種類、母材の種類、光触媒の種類後述電場の強さ、かけ方、効果、経済性等で適宜予備試験を行い決めることができる。

【0017】光電子を放出する物質を付加する母材は、前記した紫外線透過性物質（例、ガラス）、セラミック、粘土、周知の金属材、後記の光触媒例えばTiO<sub>2</sub>、ZnOがある。また、Ti、Znなどの金属は酸化することにより、光触媒とすることができるので、該材料も好適に使用できる。これらの母材は、用途、装置の形状や規模、構造、要求性能などにより、適宜予備試験を行い、選択して使用できる。また、光電子放出材への紫外線の照射は電場において行くと、光電子放出材からの光電子発生が効果的に起こる。電場の形成方法としては、荷電部の形状、構造、適用分野或いは期待する効果（精度）等によって適宜選択することが出来る。電場の強さは、光電子放出物質の種類等で適宜決めることが出来る、このことについては本発明者の別の発明がある。電場の強さは、一般に0.1V/cm～2kV/cmである。電極材料とその構造は通常の荷電装置において使用されているもので良く、例えば電極材料としてタングステン線あるいは棒が用いられる。このような電場の形成は、後記の光触媒作用も加速されるので好ましい。

【0018】次に、紫外線照射により光触媒作用を発揮する物質について説明する。光触媒は、紫外線照射により光電子を放出する物質と同一面上に配備でき、光照射により有機物を分解できるものであればいずれでもよい。通常、半導体材料が効果的であり、容易に入手出来る、加工性も良いことから好ましい。効果や経済性の面から、Se, Ge, Si, Ti, Zn, Cu, Al, Sn, Ga, In, P, As, Sb, C, Cd, S, Te, Ni, Fe, Co, Ag, Mo, Sr, W, Cr, Ba, Pbのいずれか、又はこれらの化合物、又は合金、又は酸化物が好ましく、これらは単独で、また2種

類以上を複合して用いる。例えば、元素としてはSi、Ge、Se、化合物としてはAlP、AlAs、GaP、AlSb、GaAs、InP、GaSb、InAs、InSb、CdS、CdSe、ZnS、MoS<sub>2</sub>、WTe<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、MoTe、Cu<sub>2</sub>S、WS<sub>2</sub>、酸化物としてはTiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、Cu<sub>2</sub>O、ZnO、MoO<sub>3</sub>、InO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>O、PbO、SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiOなどがある。

【0019】光触媒の付加は、蒸着法、スパッタリング法、焼結法、ゾルーゲル法、塗布による方法、焼付け塗装による方法など、周知の付加方法を適宜用いることができる。また、光触媒作用の向上のために、上記光触媒にPt、Ag、Pd、RuO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の様な物質を加えて使用することも出来る。該物質の添加は、光触媒による有機物の分解作用が加速されるので好ましい。これらは、一種類又は複数組合せて用いることができる。通常、添加量は、光触媒に対して、0.01～10重量%であり、適宜添加物質の種類や要求性能などにより、予備試験行い適正濃度を選択することができる。添加の方法は、含浸法、光還元法、スパッタ蒸着法、混練法など周知手段を適宜用いることができる。

【0020】次に、紫外線の照射について述べれば、紫外線の光源は、前記光電子放出性物質と光触媒作用を発揮し得る物質からなる空間清浄化材が紫外線照射により光電子と、光触媒作用を発揮するものであれば何れでも良い。通常、水銀灯、水素放電管、キセノン放電管、ライマン放電管などを適宜使用出来る。光源の例としては、殺菌ランプ、ブラックライト、蛍光ケミカルランプ、UV-B紫外線ランプ、キセノンランプがある。上記光電子放出性物質と光触媒の同一面上への付加は、夫々の材料を上記の適宜の付加手段により、薄膜状、線状、網状、帯状、くし状、粒子状、島状の適宜の形状を組合せることができる。このための付加の方法は、適用装置の形状、規模、構造、紫外線の照射方法、要求性能などにより適宜に選択することができる。本発明の空間清浄化材の設置方法は、適用装置の壁面や流路中などの適宜の位置に、適用装置、装置形状、規模、母材の種類、要求性能などにより適宜選択することが出来る。

【0021】本発明の特徴は、光電子放出性物質へ付着し、性能劣化をもたらすガス状汚染物質、特に有機性ガスを、光電子放出性物質と一体化して付加した光触媒により分解するものである。ガス状汚染物質の分解の反応メカニズムの詳細は不明だが次のように考えられる。光電子放出性物質の表面に付着したガス状汚染物質は、該表面に吸着後、拡散して光電子放出性物質と同一面上に配備して付加した光触媒の有する光触媒作用を受け分解処理される。このように、本発明はセルフクリーニング機能を有する光電子放出材で、本発明では、空間清浄化材と呼んでいる。すなわち、この機能により、付着性の

有機性ガスを分離し、光電子放出性物質のクリーニング作用（表面の清浄化）に加え、気体の清浄化をも行うものである。例えば、ウエハやガラスなどの基板に付着し、歩留りを低下させる有機性ガスは、気体中の多成分の有機性ガスの内の一部の該基板に付着しやすい構造を有する有機性ガスのみである。光触媒は吸着作用を有するので、この基板に付着しやすい構造を有する有機性ガスが光触媒の表面に吸着し、光触媒作用により分解される。

【0022】この作用について、次に詳しく説明する。有機性ガスによる汚染は、前記した接触角で表現される。接触角を増加させる有機性ガスは、基板（ウエハ、ガラス材など）の種類や基板上の薄膜の種類、性状によって異なるが、本発明者らの研究によると次のように考えられる。すなわち、通常クリーンルームにおける基板表面の接触角を増加させる有機性ガス（H.C）で共通して言えることは、高分子量のH.Cが主であり、その構造として-CO、-COO結合（親水性を有する）を持つことである。このH.Cは親水部（-CO、-COO結合部）を有する疎水性物質（H.Cの基本構造の-C-C-の部分）と考えることができる。具体例で説明すると、通常のクリーンルームにおけるガラス基板などの基板表面の接触角を増加させる有機性ガスは、C<sub>16</sub>～C<sub>20</sub>の高分子量H.C、例えばフタル酸エステル、高級脂肪酸フェノール誘導体であり、これらの成分に共通することは化学的構造として、-CO、-COO結合（親水性を有する）を持つことである。

【0023】これらの汚染有機性ガスの起因は、高分子製品の可塑剤、離型剤、酸化防止剤などであり、高分子製品の存在する個所が発生源である（「空気清浄」第3巻、第1号、p16～21、1995）。光触媒によるこれらの有機性ガスの処理メカニズムの詳細は不明であるが、次のように推定できる。すなわち、これらの有機性ガスは-CO、-COO結合の部分がウエハやガラス表面のOH基と水素結合し、その上部は疎水面となり、結果としてウエハやガラス表面は疎水性になり、接触角が大きくなり、その表面に成膜すると膜の付着力は弱い。有機性ガスが存在する雰囲気中に光触媒を設置すると、その活性部である-CO、-COO結合部が、光触媒に吸着し、次いで光触媒作用により分解作用を受けて別の安定な形態に変換される。その結果として、有機性ガスは安定な形態となり、ウエハやガラス基板上には付着しないか、又は付着しても疎水性を示さない。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 実施例1

半導体工場のクリーンルームにおける空気清浄を、図1に示した本発明の空間清浄化材9を用いた空気清浄部Bの基本構成図を用いて説明する。図1において、10は



クラス1, 000のクリーンルームであり、ガス状汚染物質としてのH. C 11、及び粒子状物質（微粒子）12を含むクリーンルーム空気6は、紫外線ランプ1、紫外線照射用窓ガラス2、板状Cu-Znに薄膜状Au（紫外線照射により光電子を放出する物質）及びTiO<sub>2</sub>（紫外線照射により光触媒作用を発揮する物質）を付加した空間清浄化材9、電場設定のための電極4、荷電微粒子捕集材5により構成される空気清浄装置Bに導入されることにより処理され、H. C及び微粒子が除去された清浄空気8となり、ウエハの製造装置（ウエハの加工、成膜プロセス）13へ供給される。

【0025】電極4は、空間清浄化材9からの光電子の放出を電場で行うために設置している。すなわち、空間清浄化材9と電極4の間に電場を形成している。微粒子の荷電は、電場において空間清浄化材9に紫外線照射することにより効率良く発生する光電子7により実施される。ここでの電場の電圧は、50V/cmである。次に、本例を詳細に説明する。クリーンルーム10に入る前の外気14は、まず粗フィルター15と空気調和器16で処理される。次いで、空気はクリーンルーム10に入る際にHEPAフィルター17によって除塵されるが、H. Cが共存するクラス1, 000の濃度の空気18となる。すなわち、外気14に共存する自動車起因のH. Cや、プラスチック類など高分子樹脂起因のH. Cは、粗フィルター15、空気調和器16、及びHEPAフィルター17では除去されないため、クリーンルーム10内に導入されてしまう。更に、クリーンルーム10内では、クリーンルーム10の構成材やウエハの製造装置13の高分子樹脂類からH. C、例えばフタル酸エステル、高級脂肪酸11が発生する。また、クリーンルーム10では、省エネ・省コストのため、クリーンルーム10内の空気が循環系19により循環使用されている。

【0026】このため、外気14中のH. C濃度1.1ppm（非メタンH. C）に対し、クリーンルーム10中のH. C濃度1.2～1.5ppm（非メタンH. C）となっている。前記クリーンルーム10内の構成材やウエハの製造装置13から発生したH. Cは、外気14中H. Cに比較してウエハ汚染への関与が大きい。本例の空間清浄化材9は、図2にその構成図を示している。図2の空間清浄化材9において、aは断面図、bは平面図である。すなわち、空間清浄化材9は、母材31としてのSUS上に光触媒材としてTiO<sub>2</sub> 32を付加し、その上に光電子放出性物質としてAu 33をくし状に蒸着により付加している。空気清浄部Bに導入された空気6中の微粒子は、紫外線ランプ1からの照射を受けた本発明の空間清浄化材9におけるAuから放出される光電子7により、荷電微粒子となり、後方の荷電微粒子捕集材5により捕集・除去される。一方、空気6中のガス状汚染物質としてのH. Cは紫外線ランプ1からの照射を受けた本発明の空間清浄化材9におけるTiO<sub>2</sub>に

より分解される。

【0027】すなわち、該H. Cの内、ウエハなどの製品、半製品、原料に付着し歩留まりの低下をもたらす原因となる種類のH. Cは付着性が高いので、TiO<sub>2</sub>にも容易に付着し、TiO<sub>2</sub>の光触媒作用を受けて分解される。付着性の高いH. Cは、この様にして分離されるので、空気は清浄化されると同時に、光電子放出性物質としてのAu及びその周辺は、不純物が付着しないで、絶えずクリーニングされている。このようにして、空気6中のガス状汚染物質と微粒子が捕集・除去され、清浄化空気8が得られる。ここでの空間清浄化材9の製造法を次に示す。母材としてのSUS表面に、まず光触媒材としてのTiO<sub>2</sub>をゾルーゲル法により付加し、次いで350℃で加熱処理を行い、次にその表面をくし型のスクリーンでおおい、光電子放出性物質としてのAuを蒸着法によりくし状に付加した。

#### 【0028】実施例2

実施例1の図1の空気清浄部Bにおいて、空気清浄化材9の別のタイプのものを図3に示す。図3中aは断面図、bは平面図であり、母材31としてのSUS上に、光電子放出性物質としてのAu 33を薄膜状に付加し、その上に光触媒材としてTiO<sub>2</sub>をくし状に付加している。ここでの空間清浄化材9の製造法を次に示す。母材としてのSUS表面に、まずAuを蒸着法により付加し、次にくし型のスクリーンを用いてその形に、TiO<sub>2</sub>の微粒子粉末のスラリーの塗布を行い、100℃で乾燥した。

#### 【0029】実施例3

実施例1の半導体工場のクラス1, 000のクリーンルームに設置された小型のウエハ保管庫（ウエハ収納ストッカA）における空気清浄を図4に示した本発明の空間清浄化材9を用いたウエハ保管庫の基本構成図を用いて説明する。ウエハ保管庫Aの空気清浄は、ウエハ保管庫Aの片側に設置された紫外線ランプ1、紫外線の反射面20、空間清浄化材9、電場設置のための電極4及び荷電微粒子の捕集材21にて実施される。すなわち、ウエハ保管庫A中の微粒子（微粒子状物質）12は、紫外線ランプ1からの紫外線が照射された空間清浄化材9から放出される光電子7により荷電され、荷電微粒子となり、該荷電微粒子は荷電微粒子の捕集材21に捕集される（空気清浄化部B）、ウエハの存在する被処理空間部（清浄化空間部、C）は高効率清浄化される。ここで、遮光材22は被処理空間部と空気清浄化部の間に設置され、本例では電極（平板状）4に隣接されている。遮光材22は、紫外線ランプ1からの紫外線のウエハキャリア23及びウエハ24への照射を防ぐために設置されている。

【0030】ここでの空間清浄化材9は、前記図3に示すように、母材31としてのガラス板上に、光電子放出性物質としてAu 33を薄膜状に付加し、その上に、光

触媒材として $TiO_2$  32をくし状に付加したものである。図3の断面図aにおける矢印は、紫外線の照射方向を示している。ウエハ保管庫A中のH. C 11は、空間清浄化材9表面に吸着し、紫外線照射を受けた $TiO_2$ により分解、無害化処理される。ウエハ保管庫Aでは、ウエハ24の保管庫Aへの出し入れ（該保管庫の開閉）毎にクリーンルーム10中の有害物質としての微粒子12（濃度：クラス1, 000）や、ウエハ基板に付着すると接触角の増加をもたらす有機性ガス11（非メタンH. C濃度：1. 0~1. 5 ppm）が侵入するが、上記のごとくして、これらの有害物質（微粒子及び有機性ガス）は捕集・除去され、保管庫Aの清浄化空間部C）では接触角の増加をもたらさない（非メタンH. C濃度として0. 2 ppm以下）クラス1よりも清浄な超清浄空間が創出される。

【0031】25-1, 25-2, 25-3は、保管庫内の空気の流れを示す。すなわち、有害物質処理部（B）に移動した空気は、紫外線ランプの照射により加温されるため、上昇気流が生じ保管庫A内を矢印、25-1, 25-2, 25-3の様に動く。この空気の自然循環による動きにより、保管庫A内の微粒子12やウエハ基板に付着すると接触角の増加をもたらす有機性ガス11は、空気清浄化部（B）に順次効果的に移動する。このようにして、保管庫A内は、迅速かつ簡便に清浄化され、ウエハ保管庫は超清浄空気となり、ウエハへの汚染防止が顕著になる。

【0032】上記において、空間清浄化材への紫外線の照射は、曲面状の反射面20を用い、紫外線ランプ1から紫外線を板状の空間清浄化材9に効率よく照射している。電極4は、空間清浄化材9からの光電子放出を電場で行うために設置している。すなわち、空間清浄化材9と電極4の間に電場を形成している。微粒子の荷電は、電場において空間清浄化材9に紫外線照射することにより発生する光電子7により効率よく実施される。ここでの電場の電圧は、50 V/cmである。ここでの空間清浄化材9の製造法を次に示す。母材としての石英ガラス表面に、先ずAuを蒸着法により付加し、次にくし型のスクリーンを用いてその形に、 $TiO_2$ の微粒子粉末のスラリーの塗布を行い、100℃で乾燥した。

#### 【0033】実施例4

実施例3の図4のウエハ保管庫Aにおいて、空間清浄化材9を図2のタイプのものを用いた。図2中、母材31としてのガラス板上に、光触媒材として $TiO_2$  32を薄膜状に被覆し、その上に光電子放出性物質としてAu 33をくし状に被覆したものである。ここでの空間清浄化材9の製造法を次に示す。母材としての石英ガラス表面に、先ず $TiO_2$ をゾルーゲル法により付加し、次いで350℃で加熱処理を行い、その表面をくし型のスクリーンでおおい、Auを蒸着法によりくし状に付加した。

#### 【0034】実施例5

実施例1の半導体工場のクラス1, 000のクリーンルームに設置された中型のウエハ保管庫（ウエハ収納ストッカ）における空気清浄を図5に示した本発明の空間清浄化材を用いたウエハ保管庫Aの基本構成図を用いて説明する。ウエハ保管庫Aの空気清浄は、紫外線源としての紫外線ランプを空間清浄化材及び電極で囲み一体化したユニット（微粒子とガスの同時除去装置、空気清浄化部B）を、ウエハ保管庫A内に設置することにより実施される。該ユニットは、図6に基本構成図を示したように紫外線ランプ1、該ランプを囲む形状（円筒になった網状）の電場設定用電極4、該電極を囲む形状の空間清浄化材9及び荷電微粒子の捕集材21より構成される。

【0035】すなわち、ウエハ保管庫A中の微粒子（微粒子状物質）12は、紫外線ランプ1からの紫外線が照射された空間清浄化材9から放出される光電子7により荷電され、荷電微粒子となり、該荷電微粒子は荷電微粒子の捕集材21に捕集され（清浄化部B）、ウエハの存在する被処理空間部（清浄化空間部、C）は高効率清浄化される。また、ウエハ保管庫A中のH. C 11は、空間清浄化材9表面に吸着し、紫外線照射を受けた $TiO_2$ により分解、無害化処理される。ここでの空間清浄化材9は、図7（a：断面図、b：平面図）に示すように、母材31としてのSUS板（円筒状）に、光電子放出性物質としてAu 33を薄膜状に付加し、その上に、光触媒材として $TiO_2$  32を粒状に付加したものである。図7の断面図aの矢印は、紫外線の照射方向を示している。

【0036】ウエハ保管庫Aでは、ウエハ24の保管庫Aへの出し入れ（該保管庫の開閉）毎にクリーンルーム10中の有害物質としての微粒子12（濃度：クラス1, 000）や、ウエハ基板に付着すると接触角の増加をもたらす有機性ガス11（非メタンH. C濃度：1. 0~1. 5 ppm）が侵入するが、上記のごとくして、これらの有害物質（微粒子、有機性ガス）は捕集・除去され、保管庫Aの清浄化空間部C）では接触角の増加をもたらさない（非メタンH. C濃度として0. 2 ppm以下）クラス1よりも清浄な超清浄空間が創出される。25-1, 25-2, 25-3は、保管庫内の空気の流れを示す。図8において、実施例1, 3と同一符号は同じ意味を示す。ここでの空間清浄化材9の製造法を次に示す。母材としての半円筒状のSUS材料に、先ずその内面にAuを蒸着法により付加し、次いで $TiO_2$ 懸濁液をスプレーによってその表面に粒状に付加し、100℃で乾燥した。空間清浄化材9は、この半円筒状の材料を組合せたものである。

#### 【0037】実施例6

実施例5の図5のウエハ保管庫Aにおいて、空間清浄化材9の別のタイプのものを図8に示す。図8中aは断面図、bは平面図であり、母材31としてのTi板上に光



接触角の測定 ; 水滴接触角法〔(株)協和界面科学製、CA-DT型〕

保管庫内の微粒子濃度の測定; パーティクルカウンター〔光散乱、リオン(株)製、KC-21〕

ウエハ上の成膜 ; Cr300nm厚さ、スパッタリング法

成膜したCrの付着力; スクラッチ試験(RHESCA製CSR02型)

保管庫中非メタン炭化水素の測定; ガスクロマトグラフ(GC)

ウエハ上に吸着した炭化水素の同定; GC/MS法

試料ガス ; 微粒子濃度: クラス100 ( $1\text{ft}^3$  中の $0.1\mu\text{m}$ 以上の微粒子の個数)  
非メタン炭化水素濃度:  $1.1\text{ppm}$

保管庫内のウエハ ; 5インチウエハを $1\text{cm}\times8\text{cm}$ に切断し、下記前処理後、保管庫に設置。

ウエハの前処理 ; 洗剤とアルコールで洗浄後、 $\text{O}_3$ 発生下で紫外線照射(UV/ $\text{O}_3$ 洗浄)。

【0041】図11は、経過時間による保管庫内のクリーン度(クラス:  $1\text{ft}^3$  中の $0.1\mu\text{m}$ 以上の微粒子の総個数)である。図11において、クリーン度は光触媒が有る場合—○—、無い場合—●—で示す。図中矢印は検出限界(クラス1)以下を示す。このように、光触媒を付加した場合は、長時間性能が安定していた。300時間後、420時間及び500時間後の空間清浄化材と光電子放出材をESCA分析したところ、光触媒付加無しのもは表面での炭素量の増加が観測され、空気中の有機物の吸着が認められた。これに対して本発明の光触媒付加有りのものは有機物は検出限界以下であった。光触媒は、前述有機性ガスに共存する他のガス状汚染物質の内、ウエハやガラス基板に吸着性の高いガスも同時に処理される。例えば、クリーンルームにおいて酸やアルカリ性物質が高濃度で存在する場合、例えば酸やアルカリ性物質を用いる洗浄工程における発生 $\text{NO}_x$ や $\text{NH}_3$ がクリーンルームに流出している場合、該ガス状の汚染物質の濃度によっては、上述の接触角増加に關与す

る。この場合は、該ガス状の汚染物も光触媒による作用により同時に処理される。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、空間清浄化材の構成を少なくとも紫外線照射により光電子を放出する物質と光触媒作用を発揮する物質からなり、同一面上に配備した構成としたことにより、

(1) 光電子放出性物質に付着し、性能低下をもたらす有機物は、共存する光触媒の作用により、分解処理される。それによりセルフクリーニングができる空間清浄化材となった。

(2) 光電子放出の効果が向上し、かつ安定したので、微粒子の荷電が効果的(荷電が高性能かつ、長時間安定)になり、実用性が向上した空間清浄化方法となった。

(3) 光触媒により、通常の空気中や気体中等の空間中に存在する極低濃度レベルのH. Cが分子量の小さいH. C及び/又は二酸化炭素、水に変換された。

(a) これにより、基材又は基板表面の接触角の増加を防止する気体あるいは雰囲気を得られた。

(b) (a) で得られた気体(あるいは雰囲気)を半導体ウエハや液晶ガラスに暴露しておくと、該基材や基板表面の汚染が防止される。

【0043】(4) 光電子による粒子状物質の処理(除去)に、光触媒によるガス状汚染物質の処理が加わるので、ガスと粒子を同時除去(制御)した超清浄空間を創出できた。ガスと粒子の同時除去により、適用分野が広がり、実用性が向上した。

(5) 上記より、本発明では、ガス状有害成分を、効果的に処理できるので

(a) 今後のクリーン化技術の方向として期待される局所空間(ミニエンバイロメント)の清浄化に好適に使用できた。

(b) (a) より、本発明により清浄化された局所空間では、製品が低コストで製造できるので、適用分野が広がり、実用性が向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の空間清浄化材を用いた半導体工場のクリーンルームの概略構成図。

【図2】本発明の空間清浄化材を示す構成図。

【図3】本発明の空間清浄化材を示す他の構成図。

【図4】本発明の空間清浄化材を用いたウエハ保管庫を設定したクリーンルームの概略構成図。

【図5】他のウエハ保管庫を設定したクリーンルームの概略構成図。

【図6】空間清浄化材を用いたユニットを示す断面図。

【図7】本発明の空間清浄化材を示すもう一つの構成図。

【図8】本発明の空間清浄化材を示すもう一つの構成図。

【図9】実施例7の実験に用いた清浄化装置の概略構成図。

【図10】経過時間による接触角(角度)と付着力(mN)の変化を示すグラフ。

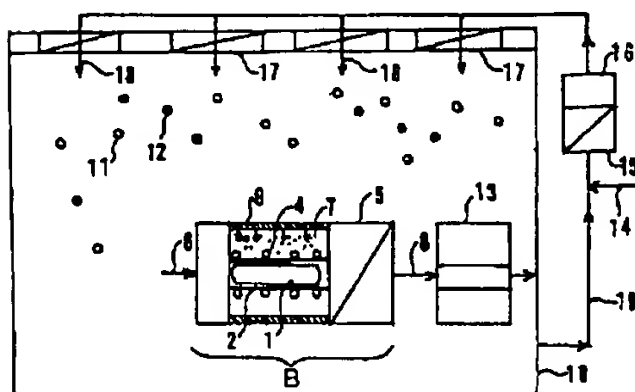
【図11】経過時間による保管庫内のクリーン度(クラス)の変化を示すグラフ。

【図12】従来の空気清浄装置を示す概略構成図。

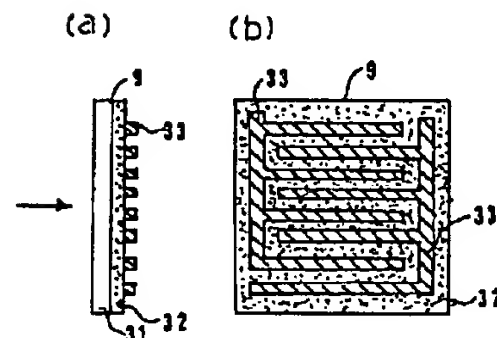
【符号の説明】

1: 紫外線ランプ、2: 紫外線照射用窓ガラス、3: 光電子放出材、4: 電場設定用電極、5: 荷電微粒子捕集材、6: クリーンルーム内空気、7: 光電子、8: 清浄空気、9: 空間清浄化材、10: クリーンルーム、11: ガス状汚染物質(H. C)、12: 粒子状物質、13: ウエハ製造装置、14: 外気、15: 粗フィルタ、16: 空気調和器、17: HEPAフィルタ、18: クラス1000の空気、19: 空気循環系、20: 反射面、21: 荷電微粒子捕集材、22: 遮光材、23: ウエハキャリア、24: ウエハ、25: 空気の流れ、25-1: 母材、25-2: 光触媒材、25-3: 光電子放出物質、A: ウエハ保管庫、B: 空気清浄化部、C: 清浄化空間部

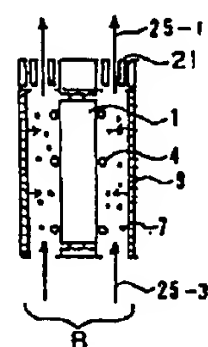
【図1】



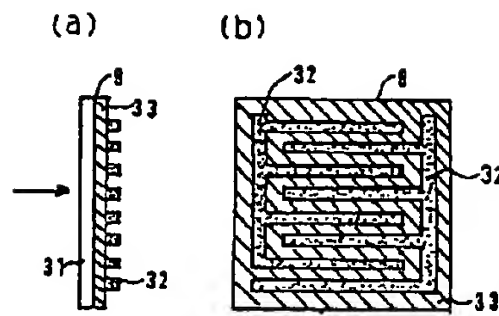
【図2】



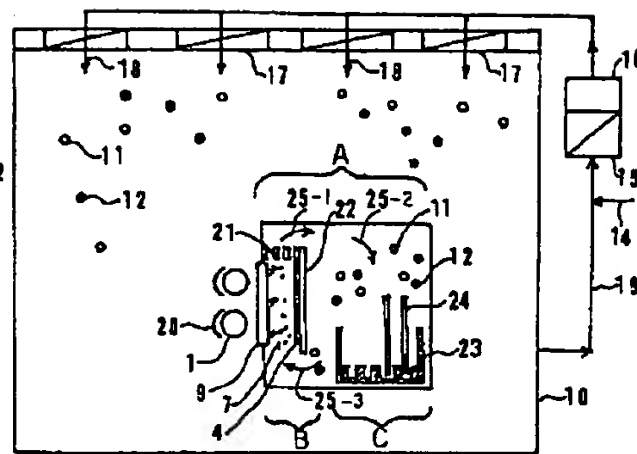
【図6】



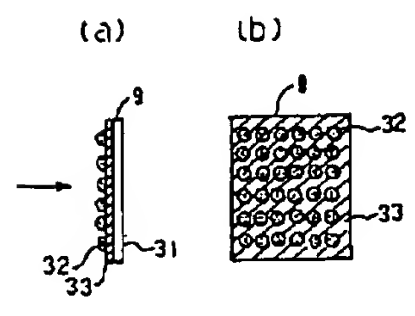
【図3】



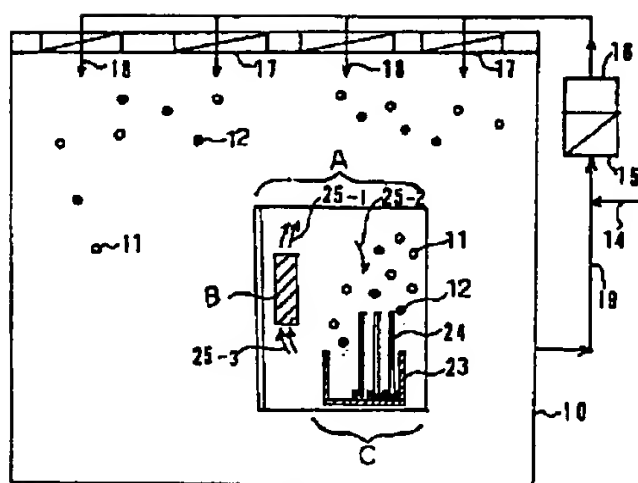
【図4】



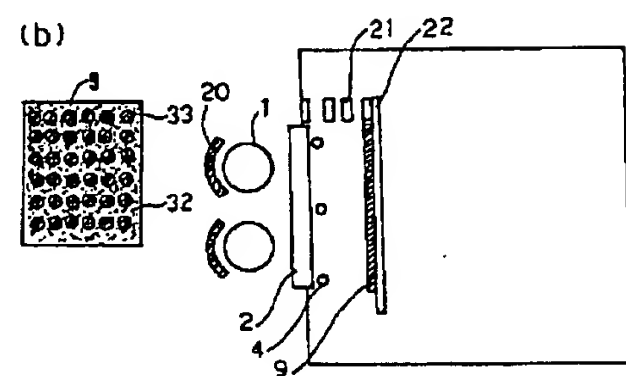
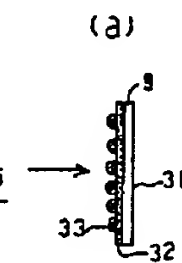
【図7】



【図5】

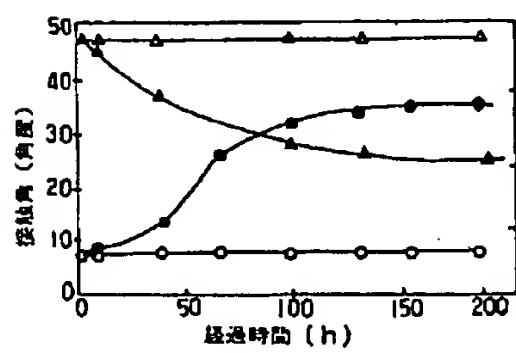


【図8】

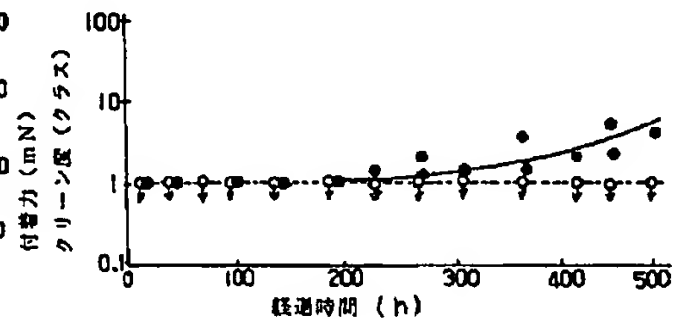


【図9】

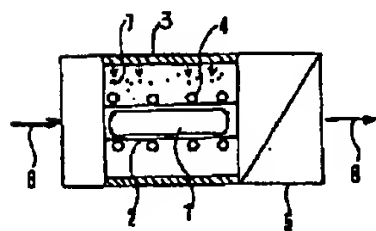
【図10】



【図11】



【図12】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年6月27日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】光電子放出材に、紫外線照射することにより発生する光電子による空間の清浄化については、本発明者らの多数の提案や研究論文がある。例えば、

(1) 空間清浄化に関するものでは、特公平3-5859号、特公平6-3494号、特公平6-74909号、特公平6-74710号、特公平8-211号各公報参照、

(2) 光電子放出材に関するものでは、特公平6-74908号、特公平7-93098号、特開平3-108698号各公報参照、

(3) 研究論文では、(a) Proceedings of the 8th. World Clean Air Congress. 1989. Vol. 3. Hague, p735~740 (1989)、(b) 公害、Vol. 24. No5. p63~71 (1989)、

(c) エアロゾル研究、第7巻、第3号、p245~247 (1992)、(d) エアロゾル研究、第8巻、第3号、p239~248 (1993)、同第8巻、第4号、p315~324 (1993)、などがある。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】従来の光電子放出材は、一種類のバルク状（塊まり状）の材料か、又はバルク状の材料に光電子放出性物質を薄膜状に付加した材料、例えば、紫外線透過性物質であるガラス板に光電子放出性物質を薄膜状に付加した材料を用いていた。他の例として、板状Cu-Znに、光電子放出性物質を薄膜状に付加した材料がある。この様な、光電子放出材の場合、利用分野、装置、要求性能によっては改善の余地があった。従来の空間の清浄化を、半導体工場における空間清浄を例に、図12を用いて説明する。図12は、クラス1、000のクリーンルームの半導体工場における空気清浄装置を示している。空気清浄装置は、クラス1、000のクリーンルームの微粒子（粒子状物質）除去のために、ユースポイントに設置されている。すなわち、クリーンルーム中には、汚染物質として、微粒子やガス状物質が存在するが、該装置により微粒子を除去し、清浄空気として、該清浄空気を半導体製造装置及びその周辺へ供給し、清浄

な環境を保っている。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】空気清浄装置は、主に、紫外線ランプ1、紫外線照射用窓ガラス2、板状Cu-ZnにAuを薄膜状に付加した光電子放出材3、電場設定のための電極4、荷電微粒子捕集材5、により構成されている。クリーンルーム中の微粒子を含有する空気6が空気清浄装置に入ると、空気6中の微粒子は、紫外線照射を受けた光電子放出材3から放出される光電子7により荷電され、荷電微粒子となり、後流の荷電微粒子捕集材5にて捕集され、出口では清浄空気8となる。ところで、上記の様に、光電子放出材3を長時間にわたり用いた場合、該光電子放出材3は、クリーンルーム空気中の汚染物質に汚染され、性能劣化をもたらす（例えば、炭化水素のような吸着され易い物質が表面に吸着してしまう）。特に、半導体工場では、クリーンルーム空気中のガス状汚染物質としての炭化水素（H.C）濃度は外気濃度よりも高く汚染をもたらす。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】光電子を放出する物質を付加する母材は、前記した紫外線透過性物質（例、ガラス）、セラミック、粘土、周知の金属材、後記の光触媒例えばTiO<sub>2</sub>、ZnOがある。また、Ti、Znなどの金属は酸化することにより、光触媒とすることができるので、該材料も好適に使用できる。これらの母材は、用途、装置の形状や規模、構造、要求性能などにより、適宜予備試験を行い、選択して使用できる。また、光電子放出材への紫外線の照射は電場において行くと、光電子放出材からの光電子発生が効果的に起こる。電場の形成方法としては、荷電部の形状、構造、適用分野或いは期待する効果（精度）等によって適宜選択することが出来る。電場の強さは、光電子放出性物質の種類等で適宜決めることが出来、このことについては本発明者の別の発明がある。電場の強さは、一般に0.1V/cm~2kV/cmである。電極材料とその構造は通常の荷電装置において使用されているもので良く、例えば電極材料としてタングステン線あるいは棒が用いられる。このような電場の形成は、後記の光触媒作用も加速されるので好ましい。